

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Juli 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/051850 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F 5/06, 5/02,  
C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 51/20, C08G 61/00

SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20,  
68519 Viernheim (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE];  
Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE). DROTT,  
Jacqueline [DE/DE]; Hintergasse 11, 64560 Riedstadt  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/15177

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
00128292.0 22. Dezember 2000 (22.12.2000) EP

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS  
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp  
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).

(54) Title: SPIRO COMPOUNDS BASED ON BORON OR ALUMINIUM AND THE USE OF THE SAME IN THE ELECTRON-  
ICS INDUSTRY

(54) Bezeichnung: BOR- ODER ALUMINIUM-SPIROVERBINDUNGEN, DEREN VERWENDUNG IN ELECTRONIKIN-  
DUSTRIE

(57) Abstract: The invention relates to substituted spiro compounds based on boron or aluminium and the use of the same in the  
electronics industry. The inventive compounds can be used as electron transport material, material for blocking holes and/or host  
material in organic electroluminescent and/or phosphorescent devices, as electron transport material in photocopiers, as electron  
acceptor or transport material in solar cells, as charge transport material in organic integrated circuits and in organic solid lasers or  
organic photodetectors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Bor- oder Aluminium-Spiroverbindungen sowie deren  
Verwendung in der Elektronikindustrie. Die erfindungsgemässen Verbindungen finden Verwendung als Elektronentransport Ma-  
terial, Lochblockierung-Material und/oder als Wirtsmaterial in organischen Elektrolumineszenz- und/oder Phosphoreszenz-Vor-  
richtungen, als Elektronentransportmaterial in Photokopierern, als Elektronenakzeptor-bzw. -transportmaterial in Solarzellen, als  
Ladungstransportmaterial in organischen ICs (Schaltungen) und in organischen-Feststofflasern oder organischen-Photodetektoren.

WO 02/051850 A1

## Beschreibung

BOR- ODER ALUMINIUM-SPIROVERBINDUNGEN, DEREN VERWENDUNG IN ELEKTRONIKINDUSTRIE

5 Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Bor- oder Aluminium-Spiroverbindungen sowie deren Verwendung in der Elektronikindustrie

10 In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Verbindungen als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

15 So finden schon seit etlichen Jahren Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten. Die Verwendung spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

20 Die Verwendung organischer Ladungstransportschichten in Anwendungen wie Organischen-Integrierten-Schaltungen (Organischen ICs) und Organischen-Solarzellen ist zumindest im Forschungsstadium schon sehr weit gediehen, so daß eine Markteinführung innerhalb der nächsten Jahre erwartet werden kann. Die Anzahl weiterer Möglichkeiten ist sehr groß, häufig jedoch nur als Abwandlung der oben aufgeführten Prozesse zu sehen, wie die Beispiele Organische-Feststofflaserdioden und Organische-Photodetektoren belegen.

25 Bei einigen dieser modernen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht - je nach Applikation - immer noch ein immenser Bedarf an technischen Verbesserungen.

30 Bei den Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotzdem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig um diese Displays zu

einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten beiden Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, D. F. O'Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Nature, 1998, 395, 151-154; M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6], und die dadurch, aus theoretisch-statistischen Gründen, eine drei bis vierfache Energie- und Leistungseffizienz ergeben können. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt allerdings stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Hierzu zählen z. B. eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung, eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, um nur einige zu nennen.

Der allgemeine Aufbau von Organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die vorzugsweise mittels Vakuummethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen eine:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolien).
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf Basis von Kupfer-phthalocyanin (CuPc), leitfähige Polymere, wie Polyanilin (PANI), oder Polythiophen-Derivate (wie PEDOT).
4. Lochtransport-Schicht (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylamin-Derivaten:
5. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 4 oder 6 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Fluoreszenzfarbstoffen bzw. Phosphoreszenzfarbstoffen dotierten Wirtsmolekülen.

6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat ( $\text{AlQ}_3$ ).
  7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit der Schicht 6 zusammenfallen bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
  8. Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag.
- 10 Diese ganze Vorrichtung wird natürlich entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch eingesiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verringert.
- 15 Beim Anlegen einer entsprechenden Spannung werden von der Anode aus Löcher, von der Kathode aus Elektronen in die Vorrichtung injiziert, die sich im Device treffen und einen angeregten Zustand erzeugen. Dieser kann, unter Aussendung von Licht, zerfallen. Dieses Licht wird durch die transparente Anode ausgestrahlt. In einigen Anwendungen kann es auch sinnvoll sein, die Anordnung genau umzudrehen, d. h.
- 20 eine (semi-)transparente Kathode zu benutzen, wenn die Anode z. B. auf einem intransparenten Substrat (beispielsweise einem Schalt-Chip aus Silizium) aufgebracht ist.
- Für die neuartigen Phosphoreszenz-OLED Vorrichtungen kann es auch noch vorteilhaft sein, weitere dünne Schichten, die einzelne Ladungsträger blockieren (z.
- 25 B. Lochblockierungsschichten = Hole Blocking Layer = HBL), einzufügen. In jedem Fall wird die einzelne OLED Licht aussenden, welches eine Farbe aufweist, die die EML vorgibt. Auf diese Weise ist es möglich, je nach EML, die drei Grundfarben (blau, grün, rot) zu erzeugen.
- 30 Durch geeignete Kombination verschiedener einzelner OLEDs ist es nun möglich verschiedenartige Vorrichtungen, angefangen von einzelnen Leuchtdioden, über einfache segmentierte Anzeigen, über aufwendigere Matrix-Displays bis hin zu vollfarbigen, großformatigen Anzeigen/Bildschirmen zu produzieren.

Bei der oben erläuterten OLED Vorrichtung wurden bzw. werden die oben genannten Funktionsmaterialien intensiv optimiert.

Es fällt jedoch auf, daß in allen Vorrichtungen als ETL praktisch ausschließlich  $\text{AlQ}_3$  Verwendung findet. Diese Verbindung wird auch, wie oben erwähnt, vielfach gleich  
5 noch als Wirt-Material für die EML verwendet. Es wurde zwar schon vielfach versucht, diese Verbindung durch andere Substanzen zu ersetzen, dies ist aber bis dato nicht geglückt.

$\text{AlQ}_3$  stellte sich bis lang immer noch als der beste Kompromiß für die verschiedenartigen Anforderungen dar. So weist die Verbindung neben einer hohen  
10 thermischen Stabilität (Glastemperatur  $T_g \sim 180^\circ\text{C}$ ), eine offensichtlich brauchbare Bandlage und eine vertretbare Fluoreszenz-Quanteneffizienz im Feststoff (ca. 40%) auf. Negativ ist jedoch die Eigenfarbe (Absorption: gelb) der Verbindung, die gerade bei blauen OLEDs durch Fluoreszenzabsorption und Reemission zu Farbverschiebungen führen kann. Dies ist erst recht nachteilig bei dem oben  
15 erwähnten Device Aufbau, bei dem das Licht durch die Kathode, d. h. auch durch die ETL, ausgesendet wird. Hier sind blaue OLEDs nur mit starken Effizienz- bzw. Farborteinbußen darstellbar.

Auch die Verwendbarkeit von  $\text{AlQ}_3$  in den neuartigen phosphoreszierenden OLEDs ist noch keineswegs abschließend geklärt.

Weiterer Nachteil des Einsatzes von  $\text{AlQ}_3$  ist die inzwischen literaturbekannte  
20 Instabilität gegenüber Löchern [vgl. z. B. Z. Popovic et al., Proceedings of SPIE, 1999, 3797, 310-315], was bei einem langzeitigen Einsatz immer zu Problemen im Device führen kann.

Ein entscheidender praktischer Nachteil von  $\text{AlQ}_3$  ist die starke Hygroskopie dieser  
25 Verbindung.  $\text{AlQ}_3$ , welches unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt wird, enthält neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplex-Molekül [vgl. z. B.: H. Schmidbaur et al., Z. Naturforsch. 1991, 46b, 901-911]. Dieses ist extrem schwer zu entfernen. Für die Verwendung in OLEDs muß  $\text{AlQ}_3$  deshalb in komplizierten, mehrstufigen,  
30 Sublimations-Verfahren aufwendig gereinigt, und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre und gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner  $\text{AlQ}_3$  Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (S. Karg, E-MRS Konferenz 30.5.00–2.6.00 Straßburg)

Es bestand daher ein Bedarf an alternativen Verbindungen, die einerseits das Anforderungsprofil von  $\text{AlQ}_3$  aufweisen und andererseits eine einfachere Handhabung ermöglichen.

5 Es wurde nun überraschend gefunden, daß gewisse Bor- oder Aluminiumverbindungen hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als ETL, als HBL, bzw. als Wirtsmaterial in der EML aufzeigen. Gerade die Verwendung in den neuartigen Phosphoreszenz-OLED Vorrichtungen ist sehr vorteilhaft. Diese Verbindungen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die  
10 Verbindungen zeichnen sich, v. a. gegenüber  $\text{AlQ}_3$  durch folgende Eigenschaften aus:

1. Sie sind farblos, bzw. nahezu farblos; dies bedeutet, daß ihre UV/VIS-Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 700 nm vernachlässigbar gering ist. Dies hat den Vorteil, daß Sie vor allem bei blauen OLEDs zu keiner  
15 Farbverschiebung bzw. Effizienzniedrigung führen. Ein weiterer Vorteil ist natürlich ihre Verwendung als Wirts- oder ETL-Material gerade in invertierten (vgl. oben) Device-Geometrien.
2. Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen - eingesetzt als ETL-Material in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen  
20 Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen ermöglicht.
3. Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen zeichnen sich durch eine - verglichen mit  $\text{AlQ}_3$  - deutlich höhere Oxidationsstabilität aus. Dies kann bei  
25 Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer führen.
4. Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen weisen keine erkennbare Hygroskopie auf. Lagerung für mehrere Tage bzw. Wochen unter Zutritt von Luft und Wasserdampf führt zu keinen Veränderungen der  
30 Substanzen. Die Anlagerung von Wasser an die Verbindungen kann nicht nachgewiesen werden. Dies hat natürlich den Vorteil, daß die Substanzen unter einfacheren Bedingungen gereinigt, transportiert, gelagert und für den Einsatz vorbereitet werden können. Das Verwenden muß - im Gegensatz zu den Operationen beim  $\text{AlQ}_3$  - nicht durchgehend unter Schutzgas stattfinden.

5. Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen sind gut reproduzierbar in verlässlicher hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf.
6. Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen zeichnen sich auch durch eine hohe Temperaturstabilität aus, die im Einzelfall die von  $AlQ_3$  noch übertreffen kann. Dies sei hier jedoch nicht als entscheidender Vorteil dargestellt, es soll lediglich darauf hingewiesen werden, daß auch diese Eigenschaft durch die Borane oder Aluminiumorganyle sehr zufriedenstellend erzielt wird.
7. Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen weisen eine exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Damit sind diese Materialien auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so das Reinigen der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.

Die Verwendung Bor-haltiger Verbindungen in OLED Vorrichtungen ist bisher nur vereinzelt beschrieben. Lediglich Y. Shirota (z. B. Y. Shirota et al., Adv. Mater. **1999**, **11**, 283) beschreibt eine Bis-thiophen-bis-boranverbindung in OLEDs. Hier wird aber u. a. auf eine Exciplex-Bildung mit Lochtransportschichten hingewiesen, was auf eine morphologische Instabilität hindeutet.

Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminiumverbindungen zeichnen sich jedoch durch großen sterischen Anspruch, und somit der Unterdrückung der Exciplex-Bildung und gleichzeitig der Bildung von sehr stabilen organischen Gläsern aus.

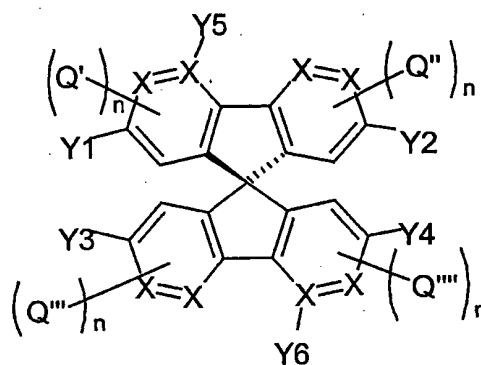
Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die Bor- oder Aluminiumverbindungen, im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, offset-Drucken; etc.), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Neben der Verwendung der erfindungsgemäßen Borane oder Aluminiumverbindungen in OLED Vorrichtungen sind diese Verbindungen sehr breit

in der Elektronik anwendbar. So können die erfindungsgemäßen Verbindungen in folgenden Vorrichtungen Verwendung finden:

1. Verwendung in Photokopierern als Elektronentransportschicht.
2. Verwendung in Organischen-Solarzellen als Elektronenakzeptor- bzw. -transportmaterial.
3. Verwendung in Organischen ICs als Ladungstransportschicht.
4. Verwendung in weiteren - oben zum Teil genannten - Applikationen, wie Organischen-Feststofflasern oder Organischen-Photodetektoren.

Gegenstand der Erfindung sind daher substituierte Bor-oder Aluminium-Spiroverbindungen der allgemeinen Formel (I),



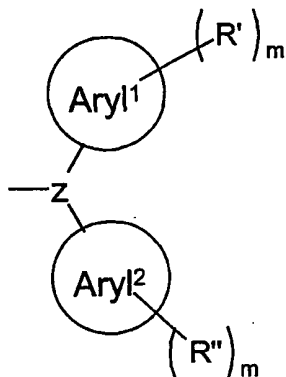
(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- Q', Q'', Q''', Q'''' ist jeweils gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für CN, F, Cl oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, oder -CONR<sup>4</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste Q' substituiert sein kann;
- A<sup>-</sup> ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind jeweils gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- n gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3;
- X -CH- oder N;



Y1 bis Y6: mindestens zwei gleiche oder verschiedene Substituenten der Formel (II) und gleichzeitig die nicht durch Formel (II) belegten Positionen des Aromaten gleichen oder verschiedenen Substituenten Q' oder H entsprechen, und die Formel (II)



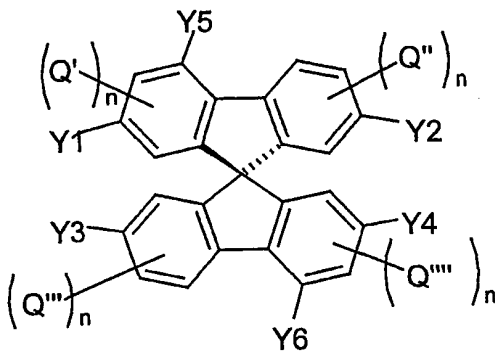
(II)

bedeutet, wobei

- Aryl¹, Aryl² ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolinyl, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl;
- R', R'' ist, jeweils gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, CN, F, Cl oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann;
- A⁻ ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;
- R¹, R², R³, R⁴ sind jeweils gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- m gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5;
- Z Bor oder Aluminium.

Die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminium-Spiroverbindungen eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung als Elektronentransportschichten in Elektrolumineszenzbauteilen sowie als Photoleiter in elektrooptischen Bauteilen. Weiterhin eignen sie sich hervorragend als Elektrolumineszenzmaterialien. Ebenso können sie als Wirts-Materialien mit einer Vielzahl an Dotierstoffen eingesetzt werden. Hierzu eignen sich sowohl Farbstoffe als auch Triplet-Emitter. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen in diesen Anwendungen beispielsweise den Vorteil, daß sie im Dauerbetrieb auch bei erhöhten Temperaturen (z.B. mehrstündiges Erhitzen auf 130°C) eine konstante Helligkeit aufweisen. Weiterhin bleibt die für eine gegebene Helligkeit aufzuwendende Spannung weitgehend konstant. Somit ist es nicht notwendig, bei Dauerbetrieb die Spannung nachzuregulieren, um eine anfängliche Helligkeit zu erhalten. Dieser Vorteil macht sich insbesondere bei Batteriebetrieb bemerkbar, da hierbei die unter wirtschaftlichen Aspekten mögliche Höchstspannung stark eingeschränkt ist. Ebenso weisen Vorrichtungen, welche die erfindungsgemäßen Bor- oder Aluminium-Spiro-Verbindungen enthalten, eine lange Lebensdauer sowie eine hohe EL Effizienz auf.

Bevorzugt sind Bor- oder Aluminium-Spiro-Verbindungen mit carbocyclischen Spirogrundgerüst, in denen  $X = -CH-$  ist, wie dies in Formel (III) dargestellt ist,



(III)

wobei die restlichen Symbole und Indizes die unter Formel (I) genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind Bor- oder Aluminium-Spiro-Verbindungen mit carbocyclischen Spirogrundgerüst gemäß Formel (III), in denen die

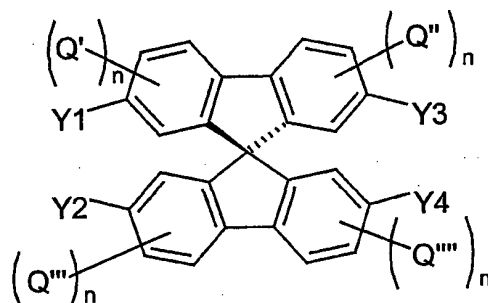
Arylsubstituenten Aryl<sup>1</sup>, Aryl<sup>2</sup> in den Substituenten Y1 bis Y6 Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 9-Anthracenyl sind.

Die Stabilität, insbesondere gegen Oxidation - ist dann besonders hoch, wenn die Arylsubstituenten Aryl<sup>1</sup>, Aryl<sup>2</sup> in der Formel (II) in ortho und ortho' Stellung Alkyl, Alkyloxy oder Aryl substituiert sind.

Besonders bevorzugt sind dabei diejenigen Verbindungen, bei denen das Symbol Z Bor entspricht.

Des weiteren bevorzugt sind die entsprechenden Verbindungen bei denen die Substituenten Y5 und Y6 Q' bzw. H entsprechen.

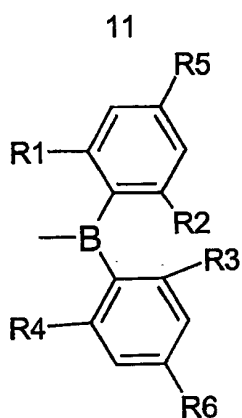
Dementsprechend sind ganz besonders bevorzugt Bor-Spiroverbindungen, gemäß Formel (IV), die als Substituenten Y1 bis Y4 ortho-, ortho'-und para-substituierte Diphenylboryl-Reste tragen:



(IV)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Y1 bis Y4: mindestens zwei gleiche oder verschiedene Substituenten der Formel (V) und gleichzeitig die nicht durch Formel (V) belegten Positionen des Aromaten gleichen oder verschiedenen Substituenten Q' oder H entsprechend, und die Formel (V);



(V)

worin

n

gleich oder verschieden 0, 1, 2 ist;

5

R1,R2,R3,R4

ist gleich oder verschieden ein Alkyl, Alkyloxy oder Arylrest mit 1 bis 20 C-Atomen und;

R5, R6

ist gleich oder verschieden H, CN, F, Cl, Br, I, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine Thioalkyl- oder Thioarylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Diaryl- oder Dialkylaminogruppe sowie eine Ester, Amid oder Carbonsäuregruppe, wobei die Alkyl-, Alkoxy- bzw. Arylgruppen 1 bis 20 C-Atome haben.

10

15

Die weiteren Symbole und Indizes haben die unter Formel (I) und Formel (II) genannten Bedeutungen.

Insbesondere bevorzugte Spiroverbindungen nach Formel (IV) sind durch zwei bis vier gleiche Substituenten Y1bis Y4 gekennzeichnet sind.

20

Hierbei haben besonders weitere Substituenten (R5, R6) mit Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorwirkung in para-Stellung zum Bor einen deutlichen Einfluß auf die elektrischen und die elektrooptischen Eigenschaften der Spiroverbindung, so daß die elektrooptischen Eigenschaften durch eine geeignete Wahl dieser Substituenten maßgeschneidert werden können.

25

Spiro-Verbindungen der Formeln (I) bis (V) werden beispielsweise ausgehend von 9,9'-Spirobifluoren erhalten, dessen Synthese z.B. von G.G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930), 2881, beschrieben ist. Weiter kann die Synthese

beispielsweise durch selektive Halogenierung des 9,9'-Spirobifluorens (R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, J. Org. Chem., **1996**, *61*, 6906-6921) und anschließende Umsetzung des so erhaltenen 2,7,2',7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluorens mit einem Metall (z.B. Li, Mg), einer Metall-Legierung (z.B. Li-Al-Legierung) oder einer Metallverbindung (*n*-, sec-, *tert*-Butyllithium, Grignard-Verbindung) und darauf folgender salzmetathetischer Umsetzung mit einer Organo-bor-halogen- oder Organo-aluminium-halogen-verbindung erfolgen. Bewährt hat sich hierbei die Umsetzung einer lithiierten Spiro-verbindung mit Diaryl Bor- oder Aluminium-Halogeniden.

Die Darstellung unsymmetrischer Spiro-Verbindungen der Formeln (I) bis (VI) kann beispielsweise durch Umsetzung eines in 2-Position substituierten Biphenylderivats mit einem funktionalisierten Fluoren (z.B. 2,7-Dibromfluoren) erfolgen. Die 2'-, 7'-, 4- und 4'-Positionen können dann weiterhin durch verschiedene Reagenzien, wie zum Beispiel Halogenderivate oder Säurechloride funktionalisiert werden.

Die Synthese und Eigenschaften der oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Bor- und Aluminiumverbindungen wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ist aber keinesfalls auf diese beschränkt.

### 1. Synthese von Bor- und Aluminium-Spiroverbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung in sorgfältig getrockneten Reaktionsgefäßen unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden entweder bei ALDRICH (*n*-Butyllithium 1.6 molar in *n*-Hexan, *tert*-Butyllithium 1.7 molar in *n*-Hexan) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet bzw. nach Literaturvorschriften (2,7,2',7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluorens: R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, J. Org. Chem., **1996**, *61*, 6906-6921, Fluor-dimesitylboran: A. Pelter, B. Singaram, L. Warren, J. W. Wilson, Tetrahedron **1993**, *49*, 2965-2978) hergestellt.

Beispiel 1: Synthese von 2,7-Di-*tert*-butyl-2',7'-bis-(dimesitylboryl)-9,9'-spirobifluoren (**S-DDMB**)

Eine auf -78°C gekühlte, gut gerührte Suspension von 5.86 g (10 mmol) 2,7-Di-*tert*-butyl-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren in 120 ml absolutem THF wurde während 20 min tropfenweise so mit 13.1 ml (21 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung -65°C nicht überschritt. Die Suspension wurde 1 h bei -78°C nachgerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 5.63 g (21 mmol) Fluor-dimesitylboran in 50 ml absolutem THF so während 20 min versetzt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung -65°C nicht überschritt.

Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren während 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde das THF am Rotationsverdampfer entfernt, der gelbe, halbfeste Rückstand wurde in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde die organische Phase zur Trockene eingengt. Das gelbe Rohprodukt (ca. 8.5 - 9.0 g, Reinheit nach HPLC: 92 - 95 % ig) wurde wiederholt aus Toluol/Ethanol umkristallisiert, bis eine Reinheit von 99.8 % nach HPLC erreicht wurde. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 99.8% nach HPLC - betrug 5.0 - 6.0 g entsprechend 55 - 65 %.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): [ppm] = 7.84 (d, H-4, H-5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2 H), 7.55 (d, H-4', H-5', <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2 H), 7.47 (br. d, H-3, H-6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2 H), 7.29 (dd, H-3', H-6', <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, 2 H), 6.93 (br. s, H-1, H-8, 2 H), 6.70 (br. s, H-1', H-8', H-Mes, 10 H), 2.22 (s, CH<sub>3</sub>, 12 H), 1.81 (s, CH<sub>3</sub>, 24 H), 1.14 (s, CH<sub>3</sub>, 18 H).

Thermische Daten (aus DSC): T<sub>g</sub> ~ 155°C, T<sub>m</sub> = 327°C.

Beispiel 2: Synthese von 2,7,2',7'-Tetrakis-(dimesitylboryl)-9,9'-spirobifluoren(**S-TDMB**)

Eine auf -78°C gekühlte, gut gerührte Suspension von 6.32 g (10 mmol) 2,7,2',7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren in 200 ml absolutem THF wurde während 20 min tropfenweise so mit 56.5 ml (96 mmol) einer 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung -65°C nicht überschritt. Die Suspension wurde 1 h bei -78°C nachgerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 11.80 g (48 mmol) Fluor-dimesitylboran in 100 ml absolutem

THF so während 20 min versetzt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung -65°C nicht überschritt.

Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren während 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde das THF am Rotationsverdampfer entfernt, der gelbe, halbfeste Rückstand wurde in 400 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde die organische Phase zur Trockene eingeeengt. Das gelbe Rohprodukt (ca. 12.5 - 13.0 g, Reinheit nach HPLC: 92 - 95 % ig) wurde wiederholt aus Dioxan und Chloroform umkristallisiert, bis eine Reinheit von 99.9 % nach HPLC erreicht wurde. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 99.9% nach HPLC - betrug 9.0 - 11.0 g entsprechend 70 - 85 %.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.73 (d, H-4, H-4', H-5, H-5',  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4 H), 7.45 (dd, H-3, H-3', H-6, H-6',  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 4 H), 6.96 (br. s, H-1, H-1', H-8, H-8', 4 H), 6.70 (br. s, H-Mes, 16 H), 2.26 (s,  $\text{CH}_3$ , 24 H), 1.83 (s,  $\text{CH}_3$ , 48 H).  
Thermische Daten (aus DSC):  $T_g \sim 210^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 387^\circ\text{C}$ .

## 2. Herstellung und Charakterisierung von Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten.

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von OLEDs:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer  $\text{N}_2$ -Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Bedampfung mit den organischen Schichten werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Es kann sich empfehlen, als erste organische Schicht eine polymere Lochinjektionsschicht zu verwenden. Dies ist in der Regel ein konjugiertes, leitfähiges Polymer, wie z. B. ein Polyanilinderivat (PANI)

oder eine Polythiophenderivat (z. B. PEDOT von BAYER). Diese wird dann durch Spin-Coaten (Lackschleudern) aufgebracht.

Die organischen Schichten werden der Reihe nach durch Aufdampfen in einer Hochvakuum-Anlage aufgebracht. Dabei wird die Schichtdicke der jeweiligen Schicht und die Bedampfungsrate genau über einen Schwingquarz verfolgt bzw. eingestellt.

Es können auch – wie oben beschrieben – einzelne Schichten aus mehr als einer Verbindung bestehen, d. h. in der Regel ein Wirtsmaterial (host) mit einem Gastmaterial (guest) dotiert sein. Dies wird durch Co-Verdampfung aus zwei bzw. mehreren Quellen erzielt.

Auf die organischen Schichten werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca, Yb, Ba-Al) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

#### Beispiel 1:

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine grün emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

20	PEDOT	20 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von BAYER AG; Poly-(3,4-ethyldioxy)-2,5-thiophen)
	MTDATA	20 nm (aufgedampft; MTDATA bezogen von SynTec; Tris-4,4',4''-(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamin)
	S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren)
25	CPB	40 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter aufgereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl) dotiert mit 6%
	IrPPy	(coverdampft; IrPPy synthetisiert und gereinigt analog R. J. Watts et al., <i>Inorg. Chem.</i> <b>1991</b> , 30, 1687; <i>fac</i> -Tris-(2-phenylpyridyl)-iridium(III))
30	BCP	8 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)
	S-TDMB	10 nm (vgl. Synthesebeispiel 2)



Yb 150 nm als Kathode

Diese OLED wurde standardmäßig charakterisiert; die wichtigsten EL-Informationen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Ein enormer Vorteil dieser OLED ist die extreme Flachheit der Effizienzkurve, was bedeutet, daß auch bei sehr hohen Helligkeiten (z. B. 10000 Cd/m<sup>2</sup>) immer noch sehr hohe Effizienzen erzielt werden. Dies ist v. a. für die Verwendung in Passiv-Matrix-getriebenen Displays von entscheidender Bedeutung.

Beispiel 2:

Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurde eine blau emittierende OLED mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT 20 nm

MTDATA 20 nm

S-TAD 20 nm

S-DPBVI 30 nm (aufgedampft; synthetisiert analog H. Spreitzer et al., *Proc. SPIE Vol. 3797*, 316; 2,2',7,7'-Tetrakis(-2,2-diphenylvinyl)-spirobifluoren)

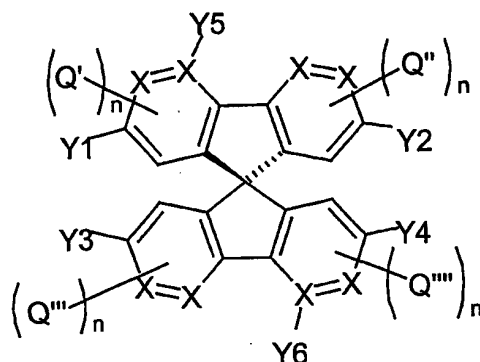
**S-TDMB** 10 nm

Yb 100 nm als Kathode

Diese OLED wurde standardmäßig charakterisiert; die wichtigsten EL-Informationen sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Diese undotierte OLED weist äquivalente I-V-EL-Charakterisierung wie eine analoge Vorrichtung bei der **S-TDMB** durch AIQ<sub>3</sub> (20 nm) ersetzt wurde. Ein deutlicher Vorteil ist allerdings daß das Spektrum der Emission enger ist und somit die Farbkoordinaten Richtung blau verschoben sind (AIQ<sub>3</sub>-OLED: x = 0.14, y = 0.16; **S-TDMB**-OLED: x = 0.12, y = 0.14). Dies hat zum einen den Vorteil bei Vollfarb-Anwendungen (d. h. die Farbe im Display wird brillanter), zum anderen bedeutet es auch, daß die Quanteneffizienz höher ist, da ja Blauverschiebung der Emission eine geringere Helligkeit bedeutet (in Candela!).

## Patentansprüche:

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



(I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Q', Q'', Q''', Q'''' ist jeweils gleich oder verschieden bei jedem Auftreten und steht für CN, F, Cl oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, oder -CONR<sup>4</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste Q' substituiert sein kann;

A<sup>-</sup> ist ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

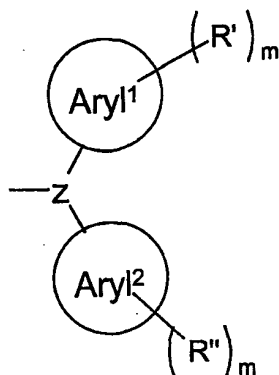
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind jeweils gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3;

X ist -CH- oder N;

Y1 bis Y6: mindestens zwei gleiche oder verschiedene Substituenten der Formel (II) und gleichzeitig die nicht durch Formel (II) belegten Positionen des

Aromaten gleichen oder verschiedenen Substituenten Q' oder H entsprechen, und die Formel (II)



5 bedeutet, worin

Aryl<sup>1</sup>, Aryl<sup>2</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolinyll, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl;

R', R'' gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, CN, F, Cl oder eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-, -(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, oder -CONR<sup>4</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann;

A<sup>-</sup> ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

m gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5;

Z Bor oder Aluminium.

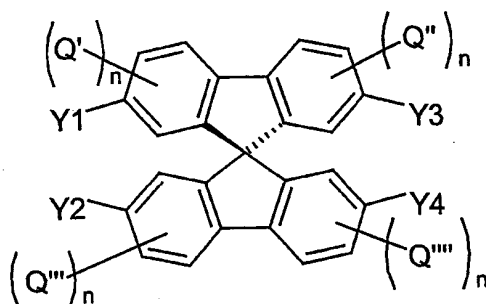
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X gleich  
5 —CH— ist.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Arylsubstituenten Aryl<sup>1</sup>, Aryl<sup>2</sup> in den Substituenten Y1 bis Y6 Phenyl, 1-Naphthyl, 2-  
Naphthyl oder 9-Anthracenyl sind.

4. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß Z für Bor steht.

5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß die Substituenten Y5 und Y6 für Q' und Wasserstoff stehen.

6. Verbindungen der allgemeinen Forme (IV)

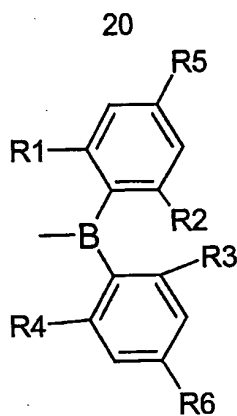


(IV)

20 worin

Y1 bis Y4:

mindestens zwei gleiche oder verschiedene Substituenten der  
Formel (V) bedeuten und gleichzeitig die nicht durch Formel (V)  
belegten Positionen am Aromaten gleichen oder verschiedenen  
Substituenten Q' oder Wasserstoff entsprechen, und die Formel  
25 (V)



(V)

- worin  
n  
5 R1,R2,R3,R4  
R5, R6
- gleich oder verschieden 0, 1, 2 ist;  
ist jeweils gleich oder verschieden ein Alkyl, Alkyloxy oder Arylrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist und;  
ist jeweils gleich oder verschieden H, CN, F, Cl, Br, I, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine Thioalkyl- oder Thioarylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Diaryl- oder Dialkylaminogruppe sowie eine Ester, Amid oder Carbonsäuregruppe, wobei die Alkyl-, Alkoxy- bzw. Arylgruppen 1 bis 20 C-Atome haben, bedeutet.

7. Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwei, drei  
15 oder vier Reste Y1 bis Y4 gleich sind.

8. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche  
1 bis 7 in organischen Elektrolumineszenz- und/oder Phosphoreszenz-  
Vorrichtungen.

9. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche  
1 bis 7 in Elektronentransport-Schichten (ETL), Lochblockierungs-Schichten (HBL)  
und/oder als Wirtsmaterial in organischen Elektrolumineszenz- und/oder  
Phosphoreszenz-Vorrichtungen.

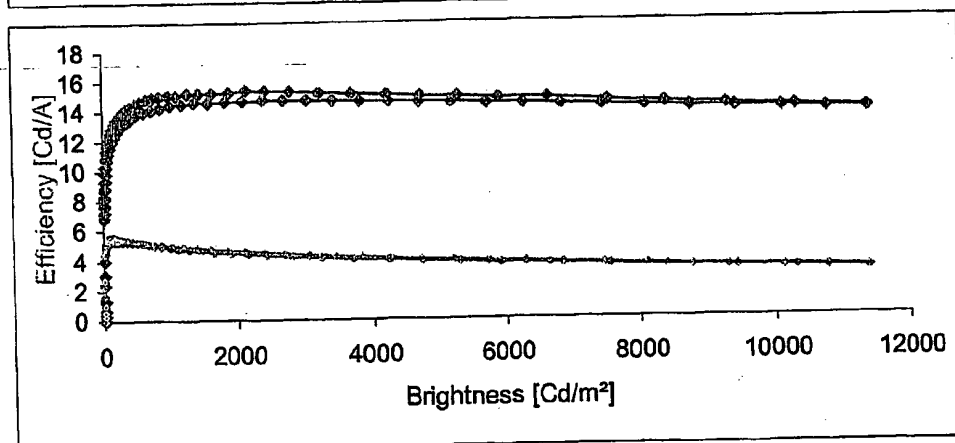
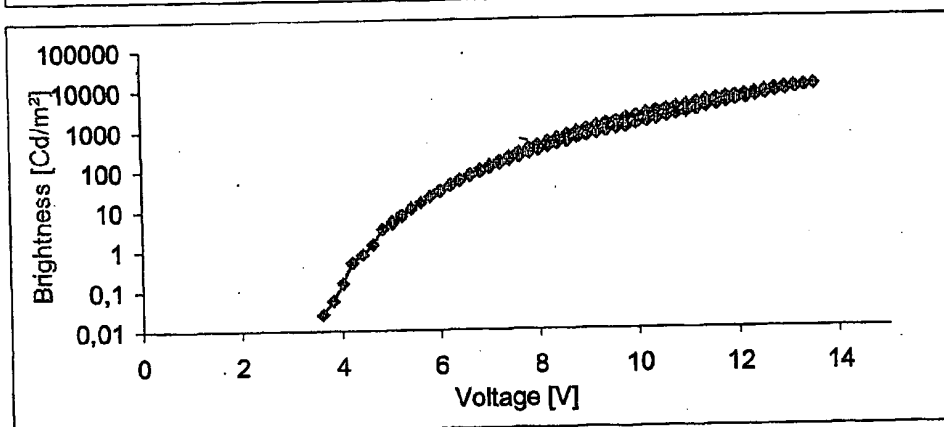
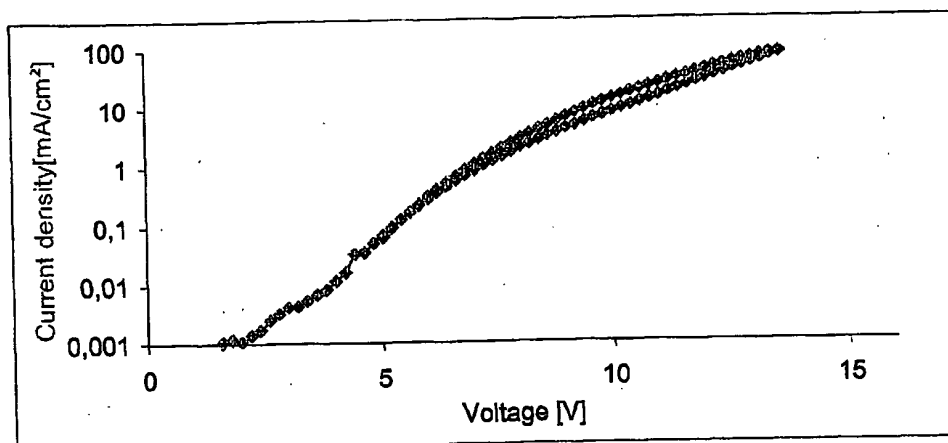
10. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche  
1 bis 7 als Elektronentransportmaterial in Photokopierern.

11. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Elektronenakzeptor- bzw. -transportmaterial in Solarzellen.
- 5 12. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Ladungstransportmaterial in organischen ICs (Schaltungen).
13. Verwendung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in organischen-Feststofflasern oder organischen-Photodetektoren.

Abbildung 1

PEDOT/MTDATA/S-TAD/CPB:IrPPy/BCP/S-TDMB/Yb

Deviceno.: 18389L



Max. efficiency [Cd/A]	15,3
at voltage [V]	10,6
at current density [mA/cm²]	12,4
at luminance [Cd/m²]	1890

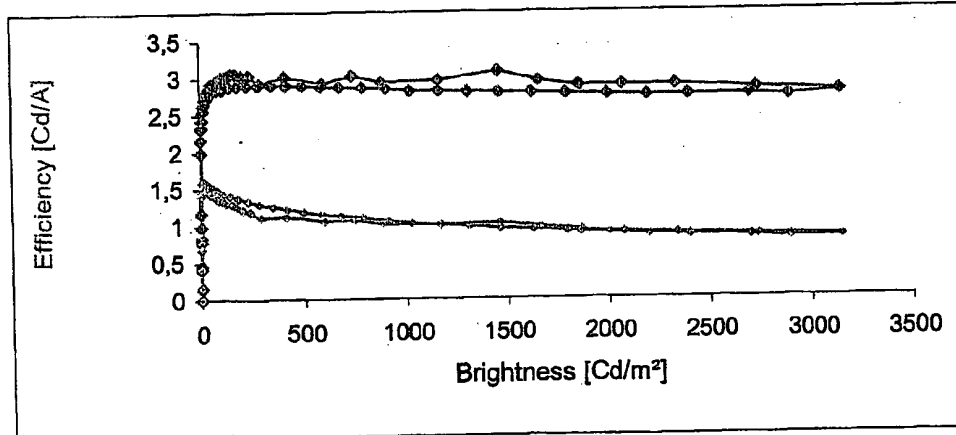
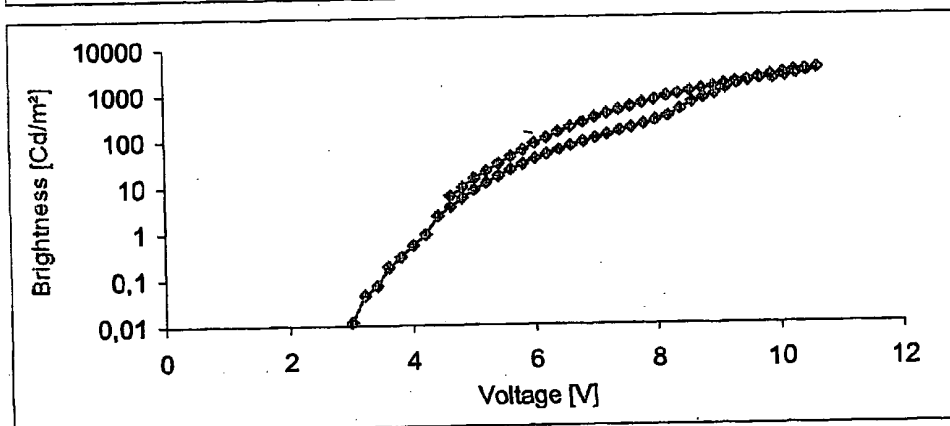
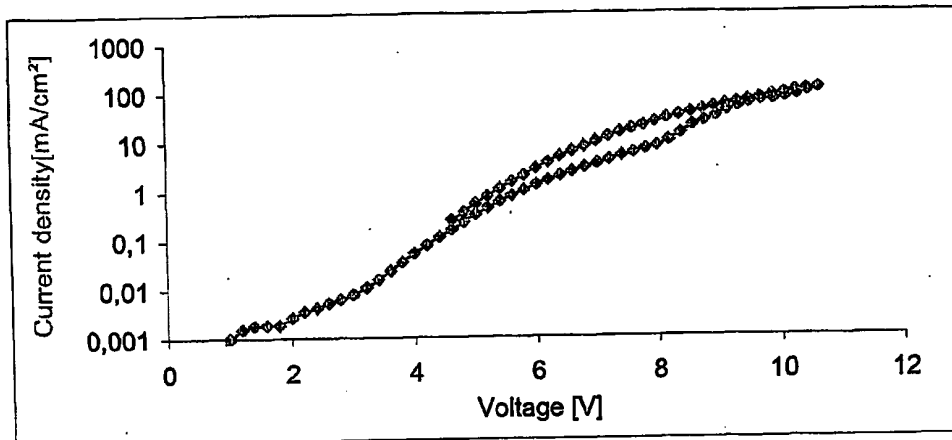
100 Cd/m²	
at voltage [V]	6,9
at current d. [mA/cm²]	0,8

Max. Voltage Umax	13,5
Current d. at Umax [mA/cm²]	67,0
Luminance at Umax [Cd/m²]	9423,8

Onset voltage [V]	4,5
-------------------	-----

MTDATA/S-TAD/S-DPVBi/S-TDMB/Yb

Deviceno.: 18104L



Max. efficiency [Cd/A]	3,0
at voltage [V]	8,0
at current density [mA/cm²]	7,9
at luminance [Cd/m²]	241

100 Cd/m²	
at voltage [V]	7,0
at current d. [mA/cm²]	3,3

Max. Voltage Umax	10,6
Current d. at Umax [mA/cm²]	87,5
Luminance at Umax [Cd/m²]	2398,3

Onset voltage [V]	4,2
-------------------	-----



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT 01/15177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07F5/06 C07F5/02 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20  
 C08G61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07F C09K H05B H01L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 36 773 A (HOECHST AG) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document	1-13
A	NODA, T. ET AL.: "a blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting amorphous molecular material, 5,5'-bis(dimesitylboryl)-2,2'-bithiophene" ADVANCED MATERIALS, vol. 11, no. 4, 1999, pages 283-285, XP002165568 cited in the application the whole document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2002

Date of mailing of the international search report

03/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Initial Application No

PCT 01/15177

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4436773	A	18-04-1996	DE 4436773 A1	18-04-1996
			AT 195750 T	15-09-2000
			CN 1129714 A ,B	28-08-1996
			DE 59508657 D1	28-09-2000
			EP 0707020 A2	17-04-1996
			JP 8188641 A	23-07-1996
			US 5621131 A	15-04-1997
<hr/>				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT 01/15177

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDES GEGENSTANDES

IPK 7 C07F5/06 C07F5/02 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20  
C08G61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C09K H05B H01L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 36 773 A (HOECHST AG) 18. April 1996 (1996-04-18) das ganze Dokument	1-13
A	NODA, T. ET AL.: "a blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting amorphous molecular material, 5,5'-bis(dimesitylboryl)-2,2'-bithiophene" ADVANCED MATERIALS, Bd. 11, Nr. 4, 1999, Seiten 283-285, XP002165568 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP97/01/15177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4436773 A	18-04-1996	DE 4436773 A1	18-04-1996
		AT 195750 T	15-09-2000
		CN 1129714 A ,B	28-08-1996
		DE 59508657 D1	28-09-2000
		EP 0707020 A2	17-04-1996
		JP 8188641 A	23-07-1996
		US 5621131 A	15-04-1997